

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-038906

(43)Date of publication of application : 12.02.2003

(51)Int.Cl.

B01D 19/04
C04B 35/622

(21)Application number : 2001-227467

(71)Applicant : NISSHIN CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.2001

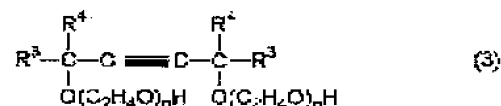
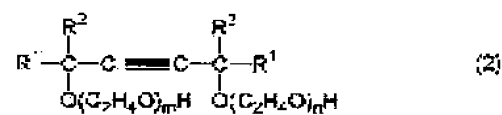
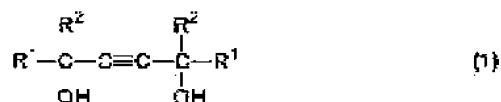
(72)Inventor : MIZUSAKI TORU
SHINOHARA HIDEICHIRO

(54) DEFOAMING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a defoaming agent composition which is excellent in defoamability and persistence as compared with the conventional mineral oil system and silicone system defoaming agents, lessens repelling and is extremely little in the occurrence of recessed balls particularly in molding of a ceramic sheet.

SOLUTION: This defoaming agent composition contains (A) 5 to 80 wt.% acetylene glycol expressed by formula (1) (R1 and R2 are each a 1 to 5C alkyl group) and one or ≥ 2 kinds selected from ethoxylated acetylene glycols expressed by formula (2) (R1 and R2 are each a 1 to 5C alkyl group, (n) and (m) are positive numbers and $m+n$ is < 10) and (B) 20 to 95 wt.% one or ≥ 2 kinds selected from ethoxylated acetylene glycol having 10 to 18 HLB and expressed by formula (3) (R3 and R4 are each a 1 to 5C alkyl group, (p) and (q) are positive numbers and $p+q$ is 10 to 40).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-38906
(P2003-38906A)

(43) 公開日 平成15年2月12日 (2003.2.12)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 19/04		B 0 1 D 19/04	B 4 D 0 1 1
C 0 4 B 35/622		C 0 4 B 35/00	G 4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-227467(P2001-227467)

(22) 出願日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(71) 出願人 000226666

日信化学工業株式会社
福井県武生市北府2丁目17番33号

(72) 発明者 水崎 透

福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

(72) 発明者 篠原 秀一郎

福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

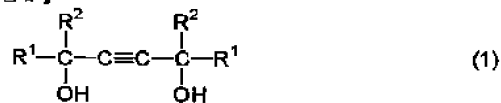
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 消泡剤組成物

(57) 【要約】

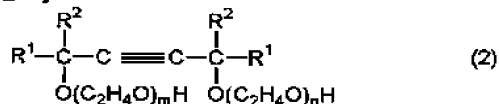
【解決手段】 (A) 式 (1)

【化1】



(R¹ 及び R² は炭素数1～5のアルキル基) で表されるアセチレングリコール及び式 (2)

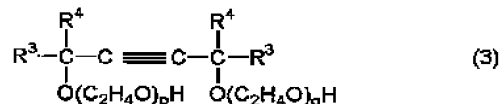
【化2】



(R¹ 及び R² は炭素数1～5のアルキル基、m、nは正数、かつm+nは10未満) で表されるアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる1種又は2種以上

5～80重量% (B) 式 (3)

【化3】



(R³ 及び R⁴ は炭素数1～5のアルキル基、p、qは正数、かつp+qは10～40) で表されるHLBが10～18のアセチレングリコールのエトキシ化体の1種又は2種以上

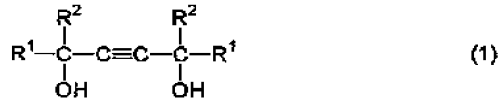
20～95重量%を含有することを特徴とする消泡剤組成物。

【効果】 本発明の消泡剤組成物は、従来の鉱物油系やシリコン系消泡剤に比べ、消泡性、持続性に優れ、しかもハジキが少なく、特にセラミックシート成形時に生ずる陥没球の発生が極めて少ないものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1)

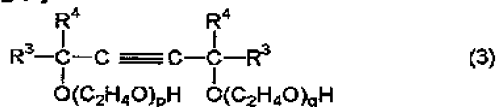
【化 1】

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。*)

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 m 、 n は正数であり、かつ $m+n$ は 10 未満である。) で表されるアセチレングリコールのエトキシシ
 化体から選ばれる 1 種又は 2 種以上 5～80 重量%

(B) 下記式 (3)

【化 3】



(式中、 R^3 及び R^4 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 p 、 q は正数であり、
 かつ $p+q$ は 10～40 である。) で表される HLB が 10～18 のアセチレン
 グリコールのエトキシシ化体の 1 種又は 2 種以上 20～95 重量%

を含有することを特徴とする消泡剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、消泡剤組成物に関するものであり、特に相溶性、濡れ性に優れた消泡剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、セラミックシート成形法には、ポリビニルブチラール樹脂などのバインダーを有機溶剤に溶解した後、これにセラミックス原料微粉末を混合し、ボールミルなどで長時間混練、分散し、脱泡後ポリエステル等のフィルム上に一定の厚さに塗布してグリーンシートを作製後、焼成する方法が行われている。

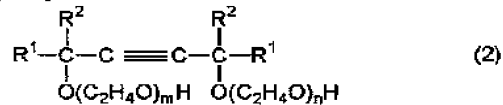
【0003】最近では、有機溶剤への引火、環境問題などにより、有機溶剤に代えて水系のバインダーを使用することが提案され、ポリビニルアルコール、水溶性ポリウレタンなどの水溶性バインダーや水系エマルジョンを用いたバインダー (特開昭 60-180955 号公報) が開発され、その使用頻度が高まりつつある。

【0004】ところが、水系バインダーを用いた場合、乳化剤や水溶性高分子を含むため、スラリー化した時の泡によりピンホールが発生する。この解決のためには、消泡剤の添加が必要不可欠であるが、消泡剤を用いた場合、相溶性不良によるハジキの発生があり、グリーンシート成形を行った際にハジキが原因と思われる陥没球の発生が問題となっている。

【0005】また、従来、消泡剤は鉱物油系又はシリコーン系のものが使用されてきたが、鉱物油系のものは、ハジキは比較的少ないものの持続性が無いなどの欠点を

す。*) で表されるアセチレングリコール及び下記式 (2)

【化 2】



有しており、最近では、安全性の問題も危惧されている。一方、シリコーン系は優れた消泡性及び持続性を有するものの、ハジキが強く、陥没球の発生がみられ、不良品の発生率が高く、そのため添加量が制限されている。

【0006】このような状況下、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなどのアセチレングリコール系界面活性剤が、濡れ性を有する消泡剤として注目されているが、水への溶解性が低いため、添加しても十分な効果が得られなかったり、ハジキが原因の陥没球が発生していた。

【0007】そこで、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルやサクシネート系界面活性剤などの可溶化剤を用いる手法がとられているが、陥没球は減少するものの消泡性が著しく低下する為、泡の増加によるピンホールの発生が余儀なくされていた。

【0008】本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、特に他のバインダーとの相溶性が良く、しかも濡れ効果を有する為ハジキが少なく、陥没球の発生がほとんど認められない消泡剤組成物を提供することを目的とする。

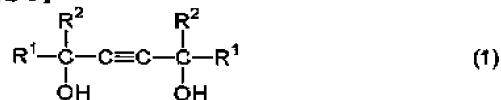
【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定のアセチレングリコール類と、特定範囲の HLB 及びエチレンオキサイド付加モル数を有するアセチレングリコールのエトキシシ化体とを配合した消泡剤組成物を用いることにより、特にセラミックシート成形用の消泡剤として使用した場合に、水系セラミックバインダーとの相溶性に優れ、しかも、シート成形時のハジキ

が少ないため、上述した従来の問題点を解決し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】即ち、本発明は、(A) 下記式 (1)

【化4】



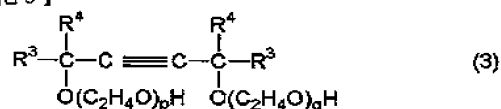
*

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 m 、 n は正数であり、かつ $m+n$ は10未満である。) で表されるアセチレングリコールのエトキシル化体から選ばれる1種又は2種以上

5～80重量%

(B) 下記式 (3)

【化6】



(式中、 R^3 及び R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 p 、 q は正数であり、かつ $p+q$ は10～40である。) で表されるHLBが10～18のアセチレングリコールのエトキシル化体の1種又は2種以上

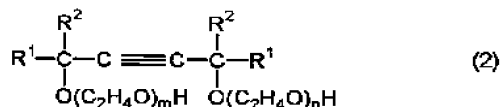
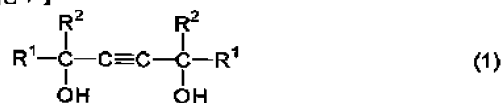
20～95重量%

を含有することを特徴とする消泡剤組成物を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の消泡剤組成物の成分(A)は、上述したように、下記式(1)で表されるアセチレングリコール及び下記式(2)で表されるアセチレングリコールのエトキシル化体から選ばれる1種又は2種以上のアセチレングリコール類である。

【0012】

【化7】

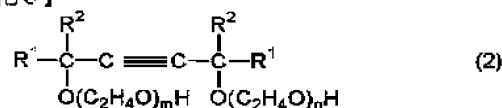


(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 m 、 n は正数で、かつ $m+n$ は10未満である。)

【0013】上記式(1)で表されるアセチレングリコールとしては、例えば、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、5, 8-ジメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、4, 7-ジメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 3, 6, 7-テトラメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール

* (式中、 R^1 及び R^2 は炭素数1～5のアルキル基を示す。) で表されるアセチレングリコール及び下記式(2)

【化5】



等を挙げることができ、式(2)で表されるアセチレングリコールのエトキシル化体としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数: 1.3)、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数: 4)、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数: 4)、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数: 6)

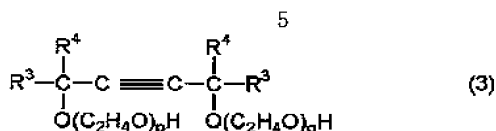
等の上記アセチレングリコールのエチレンオキサイド誘導体を挙げることができる。そのアセチレングリコール中のエチレンオキサイド単位の付加モル総数は $0 < m+n < 10$ モルである。エチレンオキサイドの付加モル総数が10モル以上の場合、水への溶解性がアップし、更には起泡性がアップする為、消泡効果が低下する。

【0014】これらのアセチレングリコール類〔成分

(A)〕は、その1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができ、本発明の消泡剤組成物を調製する際に用いられる量は、組成物全体の5～80重量%であり、好ましくは10～75重量%である。80重量%を超えると溶解性が低下し、セラミックス成形シートを製造した際に、ハジキ(陥没球)が発生するし、5重量%未満だと消泡効果が低く、泡によるピンホールが発生する。

【0015】成分(A)のアセチレングリコール類に配合する成分(B)のアセチレングリコールのエトキシル化体は、下記式(3)

【化8】



(式中、 R^1 及び R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 p 、 q は正数で、 $p+q$ は10～40である。)で表されるHLBが10～18のアセチレングリコールのエトキシル化体である。

【0016】このようなアセチレングリコールのエトキシル化体として、具体的には、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数：10、HLB：13)、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数：30、HLB：17)、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオールのエトキシル化体(エチレンオキサイド付加モル数：20、HLB：17.4)等を挙げることができ、これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0017】これら成分(B)のHLBは10～18、好ましくは14～17であり、HLBが18を超えると、成分(A)の可溶性はアップするものの起泡性もアップし、泡の発生によるピンホールの発生が余儀なくされるし、HLBが10未満では、水への溶解性が低下してスラリー内に凝集物が発生し、均一なセラミックシートが得られなくなる。

【0018】また、上記成分(B)におけるアセチレングリコール中のエチレンオキサイド単位の付加モル総数は、10～40モル、好ましくは10～30モルであり、エチレンオキサイドの付加モル総数が40モルを超えると、可溶性性能はアップするものの起泡性もアップし、セラミックス成形時に泡が発生し、ピンホールの原因になるし、10モル未満では、可溶性性能が無くなると共にそれ自身の水への溶解性が無くなるため、成分(A)の溶解性能が著しく低下し、凝集物の発生に伴うハジキが発生する。

【0019】本発明では、消泡剤組成物を調製する際に用いられる成分(B)の量は、組成物全体の20～95重量%であり、好ましくは20～80重量%である。95重量%を超えると起泡性がアップし、ピンホールが生じたり親水性がアップする為に、湿度によってはバインダー自身の皮膜強度に影響するし、20重量%未満では成分(A)の可溶性が低下し、陥没球が発生する。

【0020】本発明では、上記成分(A)及び(B)の合計が100重量%になるように用いるのが好ましいが、更に第三成分〔成分(C)〕として、イオン交換水あるいはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，

4-ブタンジオール、グリセリンなどの水溶性有機溶剤や必要に応じて可溶化剤を併用しても良い。その可溶化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ(エチレン・プロピレン)ブロックポリマーなどが挙げられる。

【0021】これらは、本消泡剤組成物の特性を損わない限り、組成物全体の0～20重量%、好ましくは5～15重量%の量で用いることができる。

【0022】本発明の消泡剤組成物は、例えば、上記各成分をロータリー攪拌機などの公知の混合調製方法によって混合することによって得られる。また、常温にて固体の成分については、必要により加温して混合するものである。

【0023】本発明の消泡剤組成物を用いてセラミックス成形用スラリーを製造する場合、上記消泡剤組成物をスラリー全量に対して好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%の添加量で使用する事が望ましい。

【0024】なお、他のスラリー中の成分としては、セラミックス微粉体の代表的なものとして、アルミナ、ジルコニア、マグネシウム、ベリリア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトマンガン等の酸化物系あるいは複合酸化物系セラミックス微粉体、及び炭化珪素、窒化珪素、サイアロン等の非酸化物系セラミックス微粉体等が挙げられる。更にバインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等のアクリル系共重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス等が挙げられる。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、例中の部及び%はそれぞれ重量部と重量%を示す。

【0026】〔実施例1〕50℃に加温した2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール(エアプロダクツ社製、商品名サーフィノール104)55部を、攪拌機付容器に投入後、攪拌しながら2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのエトキシル化体(エアプロダクツ社製、商品名サーフィノール485、エチレンオキサイド付加モル数：30、HLB：17)45部を徐々に投入混合し、2時間連続攪拌後、室温まで冷却した。冷却後、200メッシュ濾布にて濾過し、消泡剤組成物(以下、これをDF-1という)を得た。

【0027】更に、消泡剤組成物DF-1 1部、20%PVA-205水溶液（クラレ社製、PVA-205）15部、アルミナ（昭和電工社製、AL-160SG-3、平均粒径0.6 μ m）200部及びイオン交換水を適量加え、ボールミルにより分散混合し、セラミックス成形用スラリー（スラリー粘度：20000mPa・s）サンプルを得た。

【0028】得られたセラミックス成形用スラリーをマイラーシート上にドクターブレードで乾燥塗膜30 μ mになるよう塗布し、45℃で2時間、更に80℃で1時間乾燥し、グリーンシートを得た。この過程で相溶性、消泡性、成形性、グリーンシートの強度／伸びを測定し、その結果を表2に示した。

【0029】なお、各特性の測定は下記のようにして行った。

1) 相溶性

消泡剤組成物0.1部を20%PVA-205水溶液100部に添加し、プロペラ付攪拌機にて30分間攪拌した後の水溶液の透明性を目視にて観察した。

○：透明

△：やや白濁

×：白濁又は凝集物あり

2) 消泡性

セラミックス成形用スラリーサンプル／イオン交換水＝

1／3の比率でスラリー希釈液を作製し、サンプルとし*

*た。作製したサンプルを100mlメスシリンダーに20ml入れ、シェーカー（180回往復／分）にて振とうし、振とう停止直後、及び5分後の泡の量（ml数）を測定した。

3) 成形性（陥没球の有無）

セラミックグリーンシートの乾燥前生シートの表面状態を、デジタルマイクロスコープを用いて観察し、陥没球の有無を判定した。

○：陥没球無し

×：陥没球有り

4) グリーンシート強度／伸び

調製したグリーンシートの強度と伸びを引張強度試験（JIS K7113）に準じて測定した。

【0030】〔実施例2～5、比較例1～5〕実施例1と同様にして表1に示される配合物の種類及び配合量（%）で攪拌混合し、消泡剤組成物（DF-2～DF-10）を得た。なお、実施例1については、配合物の配合量を%で示記した。

【0031】得られた消泡剤組成物（DF-2～DF-10）を用いて、実施例1と同様にセラミックス成形用スラリーサンプルを作製し、これを用いてグリーンシートを得、この過程で実施例1と同様の特性を測定した。その結果を表2に示した。

【0032】

【表1】

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
消泡剤組成物	DF-1	DF-2	DF-3	DF-4	DF-5	DF-6	DF-7	DF-8	DF-9	DF-10
(配合物配合量%)										
成分A										
A-1	40			20	45	85			20	
A-2		75		10				45		
A-3			10		10		3			
A-4						15				50
A-5									70	
成分B										
B-1		22	60	30					10	
B-2	80		20	25	45		97			
B-3								50		45
成分C										
C-1		3		5						5
C-2			5							
C-3				10						
C-4			5					5		

【0033】＜成分A＞

A-1：2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール（サーフィノール104：エアプロダクツ社製商品名）

A-2：3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール（サーフィノール82：エアプロダクツ社製商品

名）

A-3：2，5，8，11-テトラメチル-6-ドデシン-5，8-ジオール（サーフィノールDF-110：エアプロダクツ社製商品名）

A-4：2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのエトキシ化体（サーフィノール4

20：エアプロダクツ社製商品名、エチレンオキサイド付加モル数：1.3、HLB：4)

A-5：2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノー4, 7-ジオールのエトキシ化体（オルフィンE-1004、日信化学社製商品名、エチレンオキサイド付加モル数：4、HLB：8)

<成分B>

B-1：2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノー4, 7-ジオールのエトキシ化体（オルフィンE-1010、日信化学社製商品名、エチレンオキサイド付加モル数：10、HLB：14)

B-2：2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノー4, 7-ジオールのエトキシ化体（サーフィノール485：エアプロダクツ社製商品名、エチレンオキサイド付加モル数：30、HLB：17)

B-3：2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノー4, 7-ジオールのエトキシ化体（エチレンオキサイ *

*ド付加モル数：50、HLB：19)

<成分C>

C-1：プロピレングリコール

C-2：ポリエチレングリコール

C-3：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール160、三洋化成社製商品名)

C-4：ポリオキシ（エチレン・プロピレン）ブロックポリマー（エパン750、第一工業製薬社製商品名)

【0034】[比較例6, 7]市販品の消泡剤を用いて実施例1と同様の特性を測定し、その結果を表2に示した。

市販品1：ノプロNXZ（鉱物油系、サンノプロ社製商品名)

市販品2：SNデフォーマー5016（シリコン系、サンノプロ社製商品名)

【0035】

【表2】

	実 施 例					比 較 例						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
消泡剤組成物	DF-1	DF-2	DF-3	DF-4	DF-5	DF-6	DF-7	DF-8	DF-9	DF-10	市販品1	市販品2
相溶性	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×
消泡性(ml)												
直後	5	3	5	3	7	3	25	10	5	27	8	6
5分後	2	1	4	1	2	3	23	9	7	24	3	0
成形性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
グリーンシート												
伸び(%)	30	27	29	35	32	19	15	12	11	11	12	13
強度(MPa)	4.5	4.0	4.8	3.7	4.1	2.7	2.8	2.3	2.8	3.1	3.0	2.8

【0036】

【発明の効果】本発明の消泡剤組成物は、従来の鉱物油系やシリコン系消泡剤に比べ、消泡性、持続性に優れ、しかもハジキが少なく、特にセラミックシート成形※

30※時に生ずる陥没球の発生が極めて少ないものである。この特性により、本発明の消泡剤組成物は実用的に極めて有利である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D011 CB01 CB02
4G030 AA36 CA08 GA09 GA14 GA19
GA20